(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-277794 (P2003-277794A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマコード(参考)
C11D 3/37		C11D 3/37	4 C 0 8 3
A61K 7/07	5	A61K 7/075	4H003
C08F 220/34		C 0 8 F 220/34	4 J 1 0 0
220/60		220/60	
226/02		226/02	
	審査請求	未請求 請求項の数 6 OL ((全9頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2002-83813(P2002-83813)	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会	
(22)出願日	平成14年 3 月25日(2002.3.25)	東京都千代田区 (72)発明者 奥田 祥也	- 丸の内二丁目5番2号
		三重県四日市市 式会社内	東邦町1番地 三菱化学株

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57)【要約】

【課題】 濯ぐとき、乾燥中、及び乾燥後のいずれのと きにも指通りが容易な洗浄剤組成物を提供する。

【解決手段】 カチオン性基を有するビニル単量体に由 来する構成単位、アミンオキシド基を有するビニル単量 体に由来する構成単位、及びアニオン性基を有するビニ ル単量体に由来する構成単位を含む重合体を含有するこ とを特徴とする洗浄剤組成物。

【請求項1】 カチオン性基を有するビニル単量体に由来する構成単位、アミンオキシド基を有するビニル単量体に由来する構成単位、及びアニオン性基を有するビニル単量体に由来する構成単位を含む重合体を含有することを特徴とする洗浄剤組成物。

【請求項2】 重合体が、カチオン性基を有するビニル 単量体に由来する構成単位を30~90重量%、アミン

(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して炭素数 $1\sim24$ のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、 R^4 は水素原子、炭素数 $1\sim24$ のアルキル基、アリール基、アラルキル基又は $-CH_2-CH$ (OH) $-CH_2-N^*$ (R^5)

 (R^6) (R^7) ・ Y^- 基を表し、 $R^5 \sim R^7$ はそれぞれ独立して炭素数 $1 \sim 2$ 4のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 X^- 及び Y^- は、それぞれ独立して陰イオンを表す。aは0又は1を表し、bは $1 \sim 1$ 0の整数を表す。)

【請求項4】 アミンオキシド基を有するビニル単量体が、式(2)~(5)よりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

[
$$\{E 2\}$$
]

 R^{8}
 $CH_{2} = C - (D) - N - O^{-}$
 R^{10}
 R^{8}
 $CH_{2} = C - (D) + C^{-}$

$$CH_2 = C - (D)_d - N + \cdots (4)$$

... (3)

(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基を表し、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して炭素数 $1 \sim 24$ のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。Dは2価の結合基を表し、dは0又は1を表し、gは $0 \sim 4$ の整数を表し、t 50

オキシド基を有するビニル単量体に由来する構成単位を 1~60重量%、及びアニオン性基を有するビニル単量 体に由来する構成単位を1~30重量%含有するもので あることを特徴とする請求項1記載の洗浄剤組成物。

【請求項3】 カチオン性基を有するビニル単量体が、式(1)で表されるものであることを特徴とする請求項1又は2記載の洗浄剤組成物。

は0~3の整数を表す。但し、q又はtが2以上の整数を表すときには複数のR¹¹ 又はR¹² はそれぞれ互いに異なっていてもよい。 Z は

を表す。 $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1 \sim 24$ のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。但し、 $R^{13} \sim R^{20}$ のうち少なくとも一つは

【請求項5】 アニオン性基を有するビニル単量体が、不飽和カルボン酸、多塩基性酸と水酸基を有する(メタ)アクリレートとのモノエステル、スルホン酸基を有するスチレン化合物又は(メタ)アクリレート、及びリン酸基を有する(メタ)アクリレートよりなる群から選ばれたものであることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の洗浄剤組成物。

【請求項6】 アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、及びノニオン性界面活性剤よりなる群から選ばれる界面活性剤を1~40重量%含有していることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の洗浄剤組成物。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、毛髪用の洗浄剤組成物、特に洗髪に際し濯ぐとき、乾燥中、及び乾燥後のいずれの段階においても優れた低摩擦性を示す洗浄剤組成物に関するものである。

[0002]

【従来の技術】毛髪用洗浄剤に関しては、洗髪中に濯ぐときの指通りを向上させるためには、カチオン性ポリマ

ー、特にカチオン化ヒドロキシセルロースが、乾燥後の しっとり感やサラサラ感を向上させるためには、シリコ ーン類が繁用されている。通常は、これらを併用するこ とにより、濯ぐときの指通り及び乾燥後のしっとり感や サラサラ感を向上させている。

【0003】しかしながら、濯ぐとき、乾燥中、及び乾 燥後のいずれのときにも更に指通りが容易な洗浄剤組成 物が求められている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明は、濯ぐとき、 乾燥中、及び乾燥後のいずれのときにも指通りが容易な 毛髪用の洗浄剤組成物を提供することを課題とする。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究

$$R^{2}$$
 $CH_{2}=C-C(O)_{a}-(NH)_{1-a}-(CH_{2})_{b}-N^{+}-R^{4}$
 R^{2}
 H_{3}
 $CH_{2}=C-C(O)_{a}-(NH)_{1-a}-(CH_{2})_{b}-N^{+}-R^{4}$

【0008】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を表 し、R²及びR³はそれぞれ独立して炭素数1~24のア ルキル基、アリール基又はアラルキル基を表し、R⁴は 水素原子、炭素数1~24のアルキル基、アリール基、 アラルキル基又は-CH2-CH (OH) -CH2-N* (R⁵) (R⁶) (R⁷) · Y · 基を表し、 $R⁵ \sim R⁷$ はそれ ぞれ独立して炭素数1~24のアルキル基、アリール基 又はアラルキル基を表す。X-及びY-はそれぞれ独立し て陰イオン、例えば塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イ オン又は炭素数1~24のモノアルキル硫酸イオンを表 す。aは0又は1を表し、bは2~10の整数を表 す。)式(1)で表されるカチオン性基を有するビニル 30 単量体のいくつかを例示すると、N-アクリロイルオキ シエチルーN、N、Nートリメチルアンモニウムクロリ ド、N-メタアクリロイルオキシエチルーN, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド、N-(メタ)アクリ ロイルオキシエチルーN-エチル-N, N-ジメチルア ンモニウム=モノエチル硫酸塩、N-(メタ)アクリロ イルオキシエチルーN, N, N-トリエチルアンモニウ ム=モノエチル硫酸塩、N- [3- [N'-(メタ)ア クリロイルオキシエチル-N', N'-ジメチルアンモ ニウム] -2-ヒドロキシプロピル] -N, N, N-ト リメチルアンモニウムジクロリド、N-[3-[N'-(メタ) アクリロイルオキシエチル-N', N'-ジメ チルアンモニウム] -2-ヒドロキシプロピル] -N, N、N-トリエチルアンモニウムジクロリド等の(メ タ) アクリル酸エステル類; N- (メタ) アクリロイル アミノプロピルーN, NージメチルーNーラウリルアン モニウムクロリド、N- (メタ) アクリロイルアミノプ ロピルーN-エチルーN, N-ジメチルアンモニウム= モノエチル硫酸塩、Nー(メタ)アクリロイルアミノプ ロピルーN. N-ジエチル-N-メチルアンモニウムク 50

を行った結果、カチオン性基を有するビニル単量体に由 来する構成単位、アミンオキシド基を有するビニル単量 体に由来する構成単位、及びアニオン性基を有するビニ ル単量体に由来する構成単位を含む重合体を含有する洗 浄剤組成物を使用することにより上記課題が解決される ことを見出し、本発明を完成させた。

[0006]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。 本発明において用いられる重合体を与えるカチオン性基 を有するビニル単量体としては、式(1)で表される (メタ) アクリル酸エステル又は (メタ) アクリル酸ア ミドを用いるのが好ましい。

[0007] 【化5】

ロリド、N-(メタ) アクリロイルアミノプロピルー N. N-ジエチル-N-メチルアンモニウム=モノメチ ル硫酸塩、N- [3- [N'-アクリロイルアミノプロ ピル-N', N'-ジメチルアンモニウム]-2-ヒド ロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアンモニウ ムジクロリド、N-[3-[N'-メタクリロイルアミ ノプロピル-N', N'-ジメチルアンモニウム]-2 -ヒドロキシプロピル]-N, N, N-トリメチルアン モニウムジクロリド、N-[3-[N'-(メタ)アク リロイルアミノプロピル-N', N'-ジエチルアンモ ニウム] -2-ヒドロキシプロピル] -N, N, N-ト リメチルアンモニウムジクロリド等の (メタ) アクリル アミド類などが挙げられる。重合体の製造に際しては、 カチオン性基を有するビニル単量体は、1種類を用いて も複数種を併用してもよい。 このカチオン性基を有す るビニル単量体に由来する構成単位が、重合体の30~ 90重量%、特に40~80重量%を占めているのが好 ましい。含有量が30重量%未満だと、アニオン界面活 性剤との結合性が低下し、良好に髪に付着せず、濯ぎ時 の摩擦係数が高くなる。また90重量%を超えると、結 合性が高すぎて、乾燥後の摩擦係数が高くなる。

【0009】アミンオキシド基を有するビニル単量体と しては、特開平10-72323号公報に記載されてい る式(2)~(5)のいずれかで表されるものを用いる のが好ましい。

[0010]
[(E6]

$$R^{B}$$
 R^{9}
 $CH_{2}=C-(D)$ $-N$ O^{-} ... (2)

【0011】 (式中、R8は水素原子又はメチル基を表

5

し、R⁹及びR¹⁰ はそれぞれ独立して炭素数 1 ~ 2 4 の アルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 Dは 2 価の結合基を表す。) Dで表される 2 価の基として は、例えば、一COO(CH₂)₁~5 一、一CONH (CH₂)₁~5 一、一CONH (CH₂)₁~5 一、一CONH (CH₂)₁~5 CH₂ CH (OH) CH₂ COO(CH₂)₁~5 一、一CONH (CH₂)₁~5 CH₂ CH (OH) CH₂ COO(CH₂)₁~5 一、一COO(CH₂)₁~5 CH₂ CH (OH) CH₂ CONH (CH₂)₁~5 一、及び一CONH (CH₂)₁~5 一基、並びにメチレン基などのアルキレン基及びフェニレン基等が挙げられる。

【0012】式(2)で表される非環式アミン由来のア ミンオキシド基を有するビニル単量体としては、例え ば、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレー ト、N、N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレー ト、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレ ート、N、N-ジエチルアミノプロピル (メタ) アクリ レート等の3級アミノ基を有する(メタ)アクリレート 類:N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルア ミド、N. N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリル アミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アク リルアミド、N,Nージエチルアミノプロピル(メタ) アクリルアミド等の3級アミノ基を有する(メタ)アク リルアミド類: 3- (N, N-ジメチルアミノ) プロピ オン酸ビニル等の3級アミノ基を有するビニルエステル 類;p-ジメチルアミノメチルスチレン、p-ジメチル アミノエチルスチレン、p-ジエチルアミノメチルスチ レン、p-ジエチルアミノエチルスチレン等の3級アミ ノ基を有するスチレン類;及びグリシジル(メタ)アク 30 リレート等のエポキシ基を有するビニル単量体と、N, N-ジメチル-1、3-プロパンジアミン等のエポキシ 基と反応する基を有する3級アミン化合物との反応生成 物のアミンオキシド化物が挙げられる。更に、グリシジ ル (メタ) アクリレート等のエポキシ基を有するビニル 単量体と、N-ヒドロキシエチル-N, N-ジメチルア ミンオキシド等のエポキシ基と反応する基を有するアミ ンオキシド化物との反応生成物;2-イソシアネートエ チル (メタ) アクリレート等のイソシアネート基を有す るビニル単量体と、N-ヒドロキシエチル-N, N-ジ 40 メチルアミンオキシド等のイソシアネート基と反応する 基を有するアミンオキシド化物との反応生成物なども用 いることができる。

【0013】 【化7】

$$CH_2 = C - (D)_d - (D)_d - (D)_q - (D)_q$$

$$(R^{11})_q$$
... (3)

【0014】 (式中、R¹¹ は炭素数1~24のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。R⁸及びDは前記と同義であり、dは0又は1を表す。qは0~4の整数を表す。但し、qが2~4の整数を表すときには、複数のR¹¹ はそれぞれ異なっていてもよい。)

式 (3) で表されるピリジンN-オキシド基を有するビニル単量体としては、2ービニルピリジン、3ービニルピリジン、4ービニルピリジン、4ービニルピリジン、4ーメチル-5ービニルピリジン、4ーメチル-5ービニルピリジン、6ーメチル-5ービニルピリジン、3ーメチルー4ービニルピリジン、3ーメチルー4ービニルピリジン、2ーラウリルー5ービニルピリジン、2ーラウリルー5ービニルピリジン、2ーラウリルー4ービニルピリジン、2ー(tーブチル)-5ービニルピリジン、2ー(tーブチル)ー4ービニルピリジン等のNーオキシド化合物が挙げられる。

[0015]

[
$$\{1 \le 8\}$$
]
 $CH_2 = C$
 $(D)_d - N$
 N_{+}^{+}
 O^{-}
 $\cdots (4)$

【0016】(式中、 R^{12} は炭素数 $1\sim24$ のアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^8 、D及び d は前記と同義である。 t は $0\sim3$ の整数を表す。但し、t が2 又は3を表すときには、複数の R^{12} はそれぞれ異なっていてもよい。)

式 (4) で表されるイミダゾールNーオキシド基を有するビニル単量体としては、1ービニルイミダゾール、2ーメチルー1ービニルイミダゾール、5ーメチルー1ービニルイミダゾール、2ーラウリルー1ービニルイミダゾール、4ー(tーブチル)ー1ービニルイミダゾール等のNーオキシド化合物が挙げられる。

[0017]

る。

10

7

【0020】を表し、 $R^{13} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 $1\sim24$ のアルキル基、アリール基若しくはアラルキル基を表す。但し、 $R^{13} \sim R^{20}$ のうち少なくとも一つは

【0021】

【0022】を表し(R^8 、D及びdは前記と同義である。)、g及びhはそれぞれ独立して $1\sim10$ の整数を表す。)

式 (5) で表される環式アミン由来のアミンオキシド基を有するビニル単量体としては、4ービニルモルホリン、2ーメチルー4ービニルモルホリン、4ーアリルモルホリン、1ービニルピペリジン、4ーメチルー1ービニルピペリジン、2ーメチルピペラジン、チルピペラジン、チャンド化物が挙げられる。

【0023】重合体の製造に際しては、アミンオキシド 基を有するビニル単量体は、1種類を用いても複数種を 併用してもよい。アミンオキシド化物のなかでは、式

(2)で表される非環式アミン由来のアミンオキシド基を有するビニル単量体が好ましい。このアミンオキシド 30 基を有するビニル単量体に由来する構成単位を重合体中に含ませることにより、重合体に親水性を付与することができる。したがって、この重合体を含む洗浄剤組成物で洗髪すると毛髪に保湿性を付与することができる。

【0024】アミンオキシド基を有するビニル単量体に 由来する構成単位は、重合体の1~60重量%特に3~ 55重量%を占めるのが好ましい。60重量%を超える と、重合体の毛髪への付着力が低下する。したがって、 この重合体を含む洗浄剤組成物で洗髪しても重合体が毛 髪に付着せずに流されてしまうため、乾燥中、及び乾燥 後の摩擦係数が高くなる。

【0025】アニオン性基を有するビニル重合体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸;コハク酸、フタル酸等の多塩基性酸と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレートとのモノエステル;スチレンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基を有するスチレン化合物若しくは(メタ)アクリレート;2-ホスホノエチル(メタ)アクリレート等のリン酸基を有する化合物な 50

どのアニオン性基を有する化合物が挙げられる。これらのアニオン性基を有するビニル単量体は、重合体の製造に際し、酸、部分中和又は完全中和の形態のいずれでも使用することができる。また、酸の形態で重合体の製造に供してから部分中和又は完全中和することもできる。中和には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物や、アンモニア水、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物を使用することができ

【0026】重合体の製造に際しては、アニオン性基を有するビニル単量体は、1種類を用いても、複数種を併用してもよい。アニオン性基を有するビニル単量体に由来する構成単位は、重合体の1~30重量%特に3~25重量%を占めるのが好ましい。30重量%を超えると、毛髪への付着力が低下し、乾燥後の摩擦係数が高くなる。

【0027】重合体には上記以外に、炭素数12以上の長鎖アルキル基を有するビニル単量体由来の構成単位を重合体の40重量%以下となるように含有させてもよい。このような単量体としては、炭素数12~22のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルや、炭素数12~22のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルや、炭素数12~22のアルキルアミンと(メタ)アクリルトをとが挙げられる。なかでも、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ベニル(メタ)アクリレートなどが好ましい。この長鎖アルキル基を有するビニル単量体由来の構成単位を含有させることにより、重合体に疎水性を付与すると共に、洗髪後の乾燥のときに毛髪に滑らかさを付与することができる。この構成単位の含有量が40重量%を超えると、重合体の親水性が低下してしまう。

【0028】重合体には、更に他のビニル単量体に由来する構成単位を重合体の30重量%以下となるように含有させてもよい。このようなビニル単量体としては、低級アルコール又は分子内にエーテル基を有するアルコール等と(メタ)アクリル酸とのエステル;多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのモノエステルなどが挙げられ、その代表的なものとしてはメチル(メタ)アクリレートが例示される。

【0029】重合体は、重合体0.5重量部、ドデシル硫酸ナトリウム20重量部及び水79.5重量部を混合したときに室温で透明な溶液を形成するものが好ましい。また、室温でその0.5重量%水溶液にドデシル硫酸ナトリウムを等電荷量となるまで添加したときに、溶液が白濁するか、重合体が析出するものが好ましい。このような重合体は、界面活性剤が高濃度で存在するシャンプー中では安定な溶液を形成し、一方、洗髪中に濯いでいるときのように界面活性剤濃度が希薄なときには、不溶化して毛髪に効率よく付着することができるので好ましい。

8

10

【0030】重合体は、それぞれの構成単位を与える単量体を混合し、溶液重合、バルク重合、懸濁重合等の公知の方法により重合させることにより製造することができる。このうち、溶液重合が好ましい。なお、カチオン性基を有するビニル単量体やアミンオキシド基を有するビニル単量体の代わりに、その前駆体を用いて重合反応を行い、得られた重合体にアルキル化剤を反応させてカチオン性基を形成させたり、過酸化水素等の酸化剤を反応させてアミンオキシド基を形成させることもできる。これらの反応は、重合反応で得られた重合体溶液にそれぞれの反応剤を加えて、20~10℃で1~20時間行えばよい。

【0031】重合溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、s-ブタノール、イソブチルアルコール、水等の親水性溶媒が好ましい。溶媒は単独で用いても、いくつかを併用してもよい。通常は、水又はアルコールと水との混合溶媒を用いる。

【0032】重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジーt-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等の過酸化物等を用いることができる。重合開始剤は、単量体の合計量に対して、通常は0.01~5重量%の範囲で使用する。

【0033】重合反応は、通常は窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気中、30~120℃、好ましくは40~100℃で1~30時間行えばよい。重合開始剤の種類及び量、重合温度、溶媒の種類、重合反応時の単量体濃度、重合系への単量体の供給方法、連鎖移動剤の使用量等の重合条件を適宜選択して生成する重合体の重量平均分子量が2,000~1,000,000となるように重合反応を行う。重量平均分子量が2,000未満の重合体はべた付きがあり、また水分保持能力が劣る。逆に分子量が1,000,000を超えるものは、粘度が高くなり製造上取り扱いが困難になる。平均分子量が10,000~400,000、特に50,000~200,000の重合体が生成するように重合条件を選択するのが好ましい。

【0034】反応液から重合体を分離するには、貧溶媒の添加による析出や、溶媒留去等の公知の方法で行う。 分離した重合体は、必要ならば再沈殿、溶剤洗浄、膜分離等によって更に精製することもできる。本発明に係る 毛髮洗浄剤組成物に占める重合体の含有量は、通常は、 0.01~20重量%、好ましくは0.1%~5%、より好ましくは0.3%~2%である。

【0035】重合体の含有量が、0.01重量%未満の場合には、湿ぎ時の指通りが不十分となり、乾燥後のしっとり感も不足する。一方、20重量%を超えると、乾燥後のサラサラ感が低下する。上述の重合体に、水及び界面活性剤を配合することにより本発明に係る毛髪洗浄剤組成物が得られる。界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、又はノニオン性界面活性剤等が挙げられる。

【0036】アニオン性界面活性剤としては、炭素数1 0~16のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホ ン酸塩、炭素数10~20のアルキル又はアルケニル基 を有し、1分子内に平均0.5~8モルのエチレンオキ シド、プロピレンンオキシド、ブチレンンオキシド、エ チレンオキシドとプロピオンオキシドが0.1/9.9 ~9.9/0.1の比で、又はエチレンオキシドとブチ レンオキシドが0.1/9.9~9.9/0.1の比で 付加したアルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、炭素 数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有するア ルキル又はアルケニル硫酸塩、炭素数10~20のオレ フィンスルホン酸塩、炭素数10~20のアルカンスル ホン酸塩、炭素数10~24の飽和又は不飽和脂肪酸 塩、炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を 有し、1分子中に平均0.5~8モルのエチレンオキシ ド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エチレン オキシドとプロピレンオキシドが0.1/9.9~9. 9/0.1の比で、又はエチレンオキシドとブチレンオ キシドが0.1/9.9~9.9/0.1の比で付加し たアルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸塩、炭素 数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有するα - スルホン脂肪酸塩又はエステル、炭素数8~24のア シル基と遊離カルボン酸残基とを有するN-アシルアミ ノ酸型界面活性剤、炭素数8~24のアルキル基又はア ルケニル基を有するリン酸モノ又はジエステル型界面活 性剤、炭素数8~22の高級アルコール若しくはそのエ トキシレート等のスルホコハク酸エステル又は高級脂肪 酸アミド由来のスルホコハク酸エステル、炭素数8~2 0の高級脂肪酸モノエタノールアミド若しくはジエタノ ールアミド又はそれらのエトキシレート等のスルホン酸 塩、炭素数8~20のモノグリセリドのスルホン酸塩、 及び炭素数8~20の高級脂肪酸とイセチオン酸との縮 合物の塩などの洗浄剤組成物に常用されているものを用 いればよい。これらのアニオン性界面活性剤の対イオン としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、アン モニウム、トリエタノールアミン、ジエタノールアミ ン、モノエタノールアミンなどが挙げられる。なお、ア ニオン性界面活性剤はいくつかを併用してもよい。

【0037】このようなアニオン性界面活性剤としては、例えば、オレイルコハク酸ナトリウム、ラウリルス

【0040】界面活性剤は、洗浄剤組成物中に、通常1~40重量%含まれるように調製する。好ましいのは5~30重量%、特に10~25重量%である。

12

ルホコハク酸アンモニウム、ラウリル硫酸アンモニウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸トリエタノールアミン、ココイルイセチオン酸ナトリウム、ラウロイルイセチオン酸ナトリウム、ラウリル流酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム1EO、2EO及び3EO、ラウリル硫酸アンモニウム並びにラウリル硫酸アンモニウム1EO、2EO及び3EO等が挙げられる。アニオン性10界面活性剤は、重合体中のカチオン性基とコンプレックスを生成し、毛髪に付着しやすい状態を形成する。

[0041]

【0038】両性活性剤としては、炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基若しくはアシル基を有するα位付加型、2級アミド若しくは3級アミド型のイミダゾリン系両性界面活性剤、又は炭素数8~24のアルキル基、アルケニル基若しくはアシル基を有するカルボベタイン系、スルホベタイン系、ヒドロキシスルホベタイン系若しくはアミドスルホベタイン系両性界面活性剤などが挙げられる。例えば、ラウリルアミンオキシド、ココイルジメチルスルホプロピルベタイン、ラウリルベタイン、ココイルアミドプロピルベタイン及びココイルホスホプロピルベタイン等が挙げられる。なお、両性界面活性剤はいくつかを併用してもよい。

【実施例】以下に実施例により、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのアミンオキシド化物の製造:還流冷却器、滴下ロート、温度計、空気導入管及び攪拌装置付きの反応器内に、N,Nージメチルアミノプロピルメタクリルアミド100重量部、蒸留水75重量部、エチレンジアミン四酢酸0.1重量部、パラメトキシフェノール0.05重量部を仕込み、液中に空気を吹き込みながら、80℃に昇温し、攪拌下、当モルの過酸化水素水溶液を2時間かけて滴下した。その後80℃で10時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、水で濃度調整して、表題のアミンオキシド化物を47重量%水溶液として得た。

【0039】ノニオン性界面活性剤としては、炭素数1 0~20のアルキル基又はアルケニル基を有し、1~2 0 モルのエチレンオキシドを付加したポリオキシエチレ ンアルキル又はアルケニルエーテル、炭素数6~12の アルキル基を有し、1~20モルのプロピレンオキシド を付加したポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニ 30 ルエーテル、炭素数10~20のアルキル基又はアルケ ニル基を有し、1~20モルのプロピレンオキシドを付 加したポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエ ーテル、炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル 基を有し、1~20モルのブチレンオキシドを付加した ポリオキシブチレンアルキル又はアルケニルエーテル、 炭素数10~20のアルキル基又はアルケニル基を有 し、総和で1~30モルのエチレンオキシドとプロピレ ンオキシド又はエチレンオキシドとブチレンオキシドを 付加したノニオン性界面活性剤(エチレンオキシドとプ 40 ロピレンオキシド又はブチレンオキシドとの比は0.1 /9.9~9.9/0.1)、高級脂肪酸アルカノール アミド又はそのアルキレンオキシド付加物、炭素数10 ~20の脂肪酸とショ糖からなるショ糖脂肪酸エステ ル、炭素数10~20の脂肪酸とグリセリンからなる脂 肪酸グリセリンモノエステル、及びアルキルグルコシド 等が挙げられる。例えば、ココイルモノ若しくはジエタ ノールアミド又はココイルモノイソプロパノールアミド 等が挙げられる。なお、ノニオン性界面活性剤はいくつ かを併用してもよい。

【0042】ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのジカチオン化物の製造:還流冷却器、滴下ロート、温度計、空気導入管及び攪拌装置付きの反応器内に、N,Nージメチルアミノプロピルメタクリルアミド100重量部、蒸留水100重量部、パラメトキシフェノール0.05重量部を仕込み、液中に空気を吹き込みながら、80℃に昇温し、攪拌下、当モルのN-2-ヒドロキシー3-クロロプロピルーN,N,Nートリメチルアンモニウムクロリド(カチオンマスターC60、四日市合成株式会社)を2時間かけて滴下した。その後80℃で10時間攪拌を続けた後、室温まで冷却し、水で濃度調整して、表題のジカチオン化物を55重量%水溶液として得た。

【0043】重合体(1)の製造

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び 攪拌装置付きの反応器内にジメチルアミノプロピルメタ クリルアミドのアミンオキシド化物(47%水溶液)8 5.1重量部、上記で得たジメチルアミノプロピルメタ クリルアミドのジカチオン化物(55%水溶液)90. 9重量部、アクリル酸ナトリウム(30%水溶液)3 3.3重量部、及び過硫酸アンモニウム0.2重量部を 仕込み、固形物濃度が40重量%となるように蒸留水を 加えた。窒素置換後、2時間で80℃に昇温し、80℃ で10時間反応後、室温に冷却した。なお、昇温開始6 時間後に過硫酸アンモニウム0.5重量部を更に添加し 反応を促進させた。

【0044】反応終了後、 水を添加し重合体の30重量%水溶液となるように濃度を調整した。

重合体(2)~(6)の製造

重合体 (1) と同様にして、単量体を表 1 記載の組成となるように混合して重合体 (2) ~ (6) を製造した。 【0045】得られた重合体 (1) ~ (5) は、25℃で重合体 0.5 重量部、ドデシル硫酸ナトリウム 20重 13

量部及び水79.5重量部の割合となるように混合したとき、いずれも透明溶液であった。一方、重合体(6)は不透明溶液となった。また、いずれも室温でその0.5重量%水溶液にドデシル硫酸ナトリウムを等電荷量と

なるまで添加したときには、重合体が析出した。 【0046】 【表1】

表1

重	単量体組成(重量%)				
合	DMAPMA-CM	DMC	DMAPMA-O	AA-Na	MMA
体					
(1)	50		40	10	<u> </u>
(2)		70	25	5	<u> </u>
(3)	30	15	50	5	
(4)		75	5	20	
(5)		40	30		30
(6)		70		30	

【0047】DMAPMA-CM: ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのジカチオン化物

DMC: ジメチルアミノエチルメタクリレートメチル クロライド塩 (メタクリロイルオキシエチルトリメチル アンモニウムクロリド)

DMAPMA-O: ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのオキシド化物

AA-Na: アクリル酸ナトリウム

MMA:メチルメタクリレート。

【0048】実施例1

重合体 (1) の5重量%水溶液20重量部、ココイルアミドプロピルベタインの30重量%水溶液16.7重量部、塩化ナトリウム1重量部、及び蒸留水22.3重量部を室温で混合し均一になるまで攪拌した。次いで、ラウリルトリエチレングリコールメタクリレートの25重量%水溶液40重量部を加え均一になるまで攪拌して、重合体(1)1重量%及び界面活性剤15.01重量%30を含有する洗浄剤組成物を得た。

【0049】実施例2

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えて重合体(2)の5重量%水溶液20重量 部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物 を得た。

実施例3

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えて重合体(3)の5重量%水溶液20重量 部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物 40 を得た。

【0050】実施例4

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えて重合体(4)の5重量%水溶液20重量 部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物 を得た。

比較例1

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えて重合体(5)の5重量%水溶液20重量 部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物 50 を得た。

【0051】比較例2

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えて重合体(6)の5重量%水溶液20重量 部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物 を得た。

20 比較例3

実施例1において、重合体(1)の5重量%水溶液20 重量部に代えてカチオン化ヒドロキシセルロース(HEC)の5重量%水溶液20重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして洗浄剤組成物を得た。

【0052】洗浄剤組成物の評価

未処理の毛髪を1m間隔に16本並べた毛束を作成し、 際擦感テスター(Katoteck社製)により摩擦係数を測定 した。濯ぐとき、乾燥中、及び乾燥後の測定は、一連の 操作で実施した。各サンプルを10倍希釈したものを約 1g塗布して毛束にのばした後、約100gの蒸留水に つけて充分に濯いだ。その後、約1gの蒸留水を塗布 し、シリコンラバー付きの摩擦子にて摩擦を測定し、これを濯ぎ時の値とした。測定後、タオルにて水分を吸い 取り、摩擦を測定し、これを乾燥中の値とした。その後 毛束を23℃、相対湿度60%の条件下で12時間保存 した後に、再度摩擦を測定し、これを乾燥後の値とした。

【0053】結果を表2に示す。なお、蒸留水で処理しただけのときの値はそれぞれ3であり、数値が大きいほど摩擦があることを意味する。

[0054]

【表2】

14

表2

	 濯ぎ時	乾燥中	乾燥後
実施例1	1. 2	1. 9	2. 6
実施例2	1. 3	1.8	2. 4
実施例3	1. 5	1. 9	2. 5
実施例4	1.4	2. 4	2. 8
比較例1	2. 2	2. 9	3. 0
比較例2	2. 8	3. 1	3. 2
比較例3	1. 2	3. 1	4. 2

【0055】実施例1~4は、濯ぎ時、乾燥中、及び乾燥後のいずれの状態でも摩擦が小さく、指通りがよいことを示している。一方、アニオン性基を有するビニル単量体に由来する構成単位を有していない比較例1、アミンオキシド基を有するビニル単量体に由来する構成単位を含まない比較例2、及び比較例3は、いずれも大きい

16

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 8 F 226/06 228/06

Fターム(参考) 4C083 AD011 AD012 AD071 AD091

AD092 AD131 AD132 BB05 BB06 BB07 BB31 BB33 BB34 CC38 DD23 DD27 DD31 EE28 FF01

4H003 AD04 BA12 DA02 EA19 EB28 EB30 ED02 FA21

EB30 ED02 FA21

4J100 AB07Q AG08Q AJ01R AJ02R
AJ08R AJ09R AK02R AK03R
AK07R AK08R AK19R AK20R
AL08P AL08Q AL08R AM21P
AM21Q AN04Q AQ06Q AQ11Q
AQ15Q AQ19Q AQ28Q BA03P
BA03Q BA07R BA15Q BA15R
BA16R BA32P BA32Q BA34Q
BA56R BA64R CA05 JA57

FΙ

テーマコード(参考)

C 0 8 F 226/06 228/06

摩擦係数を示す。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-277794

(43)Date of publication of application: 02.10.2003

(51)Int.Cl.

A61K 7/075 CO8F220/34 CO8F220/60 CO8F226/02 CO8F226/06 CO8F228/06

(21)Application number: 2002-083813

(71)Applicant: MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing:

25.03.2002

(72)Inventor: YODA YOSHIYA

(54) DETERGENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a detergent composition which makes the hair capable of being easily combed with fingers during rinsing and drying and after drying.

SOLUTION: The detergent composition contains structural units derived from a cationic-group-containing vinyl monomer, structural units derived from an amine-oxide-group-containing vinyl monomer, and structural units derived from an anionic-group-containing vinyl monomer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cleaning agent constituent characterized by containing a polymer including the configuration unit originating in the vinyl monomer which has a cationic radical, the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an amine-oxide radical, and the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an anionic radical.

[Claim 2] The cleaning agent constituent according to claim 1 characterized by being what contains the configuration unit which originates the configuration unit to which a polymer originates in the vinyl monomer which has a cationic radical in the vinyl monomer which has an amine-oxide radical 30 to 90% of the weight in the vinyl monomer which has 1 - 60 % of the weight, and an anionic radical one to 30% of the weight.

[Claim 3] The cleaning agent constituent according to claim 1 or 2 characterized by the vinyl monomer which has a cationic radical being what expressed with a formula (1).

$$CH_{2} = C - C(O)_{a} - (NH)_{1-a} - (CH_{2})_{b} - N + R^{4} \cdot X^{-} \cdots (1)$$

the inside of a formula, and R1 — a hydrogen atom or a methyl group — expressing — R2 and R3 — respectively — becoming independent — the alkyl group of carbon numbers 1–24 — An aryl group or an aralkyl radical is expressed. R4 A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1–24, Expressing an aryl group, an aralkyl radical, or –CH2–CH(OH)–CH2–N+ (R5) (R6) (R7) and Y-radical, R5–R7 express independently the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1–24, respectively. X- and Y- express an anion independently, respectively. a expresses 0 or 1 and b expresses the integer of 1–10.

[Claim 4] The cleaning agent constituent according to claim 1 to 3 characterized by being chosen out of the group which the vinyl monomer which has an amine-oxide radical becomes from formula (2) - (5). [Formula 2]

$$CH_2 = C - (D)_d - ($$

$$CH_2 = C - (D)_d - N + (R^{12})_t$$
 $\cdots (4)$

(R8 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R9-R12 express independently the alkyl

group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-24, respectively.) D expresses a divalent joint radical, d expresses 0 or 1, q expresses the integer of 0-4, and t expresses the integer of 0-3. However, when q or t expresses two or more integers, two or more R11 may differ from R12 mutually, respectively. Z is [Formula 3].

******. R13-R20 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-24, an aryl group, or an aralkyl radical, respectively. However, at least one of R13-R20 is [Formula 4].

Carrying out a table, (R8, D, and d are synonymous with the above.) g and h express the integer of 1-10 independently, respectively.

[Claim 5] The cleaning agent constituent according to claim 1 to 4 characterized by being chosen out of the group which the vinyl monomer which has an anionic radical becomes from the styrene compound or (meta) acrylate which has the monoester of unsaturated carboxylic acid, a polybasicity acid, and the acrylate that has a hydroxyl group (meta), and a sulfonic group, and the acrylate which has a phosphoric-acid radical (meta).

[Claim 6] The cleaning agent constituent according to claim 1 to 5 characterized by containing the anionic surfactant, the amphoteric surface active agent, and the surfactant chosen from the group which consists of a nonionic surfactant one to 40% of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cleaning agent constituent in which the low friction nature which was excellent also in which phase under desiccation and after desiccation is shown, when rinsing on the occasion of the cleaning agent constituent for hair, especially a shampoo.

[0002]

[Description of the Prior Art] A cationic polymer, especially a cation-ized hydroxy cellulose are carried out, and in order [after desiccation] to make it improve as the finger when rinsing during a shampoo about the cleaning agent for hair, and to raise admiration and dry feel gently, pressure of business of the silicone is carried out. usually, the desiccation—as finger when rinsing by using these together back — admiration and dry feel are raised gently. [0003] However, when rinsing, the still easier cleaning agent constituent as a finger is called for also at the time of any under desiccation and after desiccation. [0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When you rinse this invention, let it be a technical problem to offer the easy cleaning agent constituent for hair as a finger also at the time of any under desiccation and after desiccation. [0005]

[Means for Solving the Problem] this invention persons completed a header and this invention for the above—mentioned technical problem being solved by using the cleaning agent constituent containing a polymer including the configuration unit which originates in the vinyl monomer which has a cationic radical as a result of inquiring wholeheartedly, the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an amine—oxide radical, and the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an anionic radical.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. It is desirable to use the acrylic ester expressed with a formula (1) (meta) or (meta) an acrylic-acid amide as a vinyl monomer which has the cationic radical which gives the polymer used in this invention.

$$\begin{array}{c} R^{1} \\ \downarrow \\ CH_{2} = C - C(O)_{a} - (NH)_{1-a} - (CH_{2})_{b} - N^{-} + R^{4} & \times & X^{-} & \cdots & (1) \\ \downarrow 0 & & & & \\ & & & & & \\ \end{array}$$

[0008] the inside of a formula, and R1 -- a hydrogen atom or a methyl group -- expressing -- R2 and R3 -respectively -- becoming independent -- the alkyl group of carbon numbers 1-24 -- An aryl group or an aralkyl radical is expressed. R4 A hydrogen atom, the alkyl group of carbon numbers 1-24, Expressing an aryl group, an aralkyl radical, or -CH2-CH(OH)-CH2-N+ (R5) (R6) (R7) and Y-radical, R5-R7 express independently the alkyl group, anyl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-24, respectively. X- and Y- express independently an anion, for example, a chlorine ion, bromine ion, iodine ion, or the monoalkyl sulfate ion of carbon numbers 1-24, respectively. a expresses 0 or 1 and b expresses the integer of 2-10. If some of vinyl monomers which have the cationic radical expressed with a formula (1) are illustrated N-acryloyloxyethyl - N, N, and N-trimethylammonium chloride, N-methacryloyloxy ethyl - N, N, and N-trimethylammonium chloride, An N-(meta) acryloyloxyethyl-Nethyl-N and N-dimethylannmonium = monoethyl sulfate, N-(meta) acryloyloxyethyl - N, N, and N-triethyl ammonium = monoethyl sulfate, N-[3-[N'- (meta) acryloyloxyethyl-N', N'-dimethylannmonium]-2-hydroxypropyl] - N, N, and Ntrimethylammonium dichloride — N-[3-[N'- (Meta) acryloyloxyethyl-N' and N' - dimethylannmonium]-2hydroxypropyl]- acrylic ester (meta);N-(meta) acryloyl aminopropyl-N, such as N, N, and N-triethyl ammonium dichloride, — An N-dimethyl-N-lauryl ammonium chloride, N-(meta) acryloyl aminopropyl-N-ethyl-N, and Ndimethylannmonium = monoethyl sulfate, N-(meta) acryloyl aminopropyl-N and N-diethyl-N-methylammonium chloride, An N-(meta) acryloyl aminopropyl-N and N-diethyl-N-methylammonium = monomethyl sulfate, N-[3-[N'acryloyl aminopropyl-N', N'-dimethylannmonium]-2-hydroxypropyl]-N, N, and N-trimethylammonium dichloride, N-[3-[N'- methacryloyl aminopropyl-N', N'-dimethylannmonium]-2-hydroxypropyl]-N, N, and N-trimethylammonium dichloride, N-[3-[N'- (meta) acryloyl aminopropyl-N', N'-diethyl ammonium]-2-hydroxypropyl] - acrylamides (meta), such as N, N, and N-trimethylammonium dichloride, are mentioned. On the occasion of manufacture of a polymer.

the vinyl monomer which has a cationic radical may use two or more sorts together, using one kind. It is desirable that the configuration unit originating in the vinyl monomer which has this cationic radical occupies [of the polymer] 40 – 80 % of the weight especially 30 to 90% of the weight. If a content is less than 30 % of the weight, affinity with an anionic surface active agent will fall, and it will not adhere to hair good, but coefficient of friction at the time of a rinse will become high. Moreover, if it exceeds 90 % of the weight, affinity will be too high and coefficient of friction after desiccation will become high.

[0009] It is desirable to use what is expressed with either of formula (2) – (5) indicated by JP,10-72323,A as a vinyl monomer which has an amine-oxide radical.

[0010]

[0011] (R8 expresses a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R9 and R10 express independently the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1–24, respectively.) D expresses a divalent joint radical. As a divalent radical expressed with D For example, -COO (CH2)1 – 5–, -CONH (CH2)1 – 5–, -COO (CH2)1 – 5–, -CONH (CH2)1 – 5–, - An alkylene group, phenylene groups, etc., such as a methylene group, are mentioned to COO (CH2)1 – 5CH2CH(OH) CH2CONH (CH2)1 – 5– and -CONH (CH2)1 – 5CH2CH(OH) CH2CONH (CH2)1 – 5–radical, and a list.

[0012] As a vinyl monomer which has the amine-oxide radical of the non-ring type amine origin expressed with a formula (2) For example, N and N-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, N, and N-diethylaminoethyl (meta) acrylate, Acrylate; N which has the 3rd class amino groups, such as N and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylate, N, and Ndiethylamino propyl (meta) acrylate, (meta), N-dimethylaminoethyl (meta) acrylamide, N and N-diethylaminoethyl (meta) acrylamide, N, and N-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, The vinyl ester;p-dimethylamino methyl styrene which has the 3rd class amino groups, such as acrylamide;3-(N and N-dimethylamino) propionic-acid vinyl which has the 3rd class amino groups, such as N and N-diethylamino propyl (meta) acrylamide, (meta), p-dimethylaminoethyl styrene, p-diethylamino methyl styrene, The vinyl monomer which has epoxy groups, such as styrene; which has the 3rd class amino groups, such as p-diethylaminoethyl styrene, and glycidyl (meta) acrylate, The amine-oxide ghost of a resultant with the tertiary amine compound which has epoxy groups, such as N and N-dimethyl-1,3propanediamine, and the radical which reacts is mentioned. Furthermore, the resultant of the vinyl monomer which has isocyanate radicals, such as resultant;2-isocyanate ethyl (meta) acrylate of the vinyl monomer which has epoxy groups, such as glycidyl (meta) acrylate, and the amine-oxide ghost which has epoxy groups, such as Nhydroxyethyl-N and N-dimethylamine oxide, and the radical which reacts, and the amine-oxide ghost which has isocyanate radicals, such as N-hydroxyethyl-N and N-dimethylamine oxide, and the radical which reacts etc. can be used.

[0013]
[Formula 7]

R⁸

CH₂=C (D)_d (N+O (3))

(R¹¹)_a

[0014] (R11 expresses the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1-24 among a formula.) R8 and D are synonymous with the above, and d expresses 0 or 1. q expresses the integer of 0-4. However, when q expresses the integer of 2-4, two or more R11 may differ, respectively.

As a vinyl monomer which has the pyridine-N-oxide radical expressed with a formula (3) 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-methyl-5-vinylpyridine, 3-methyl-5-vinylpyridine, 4-methyl-5-vinylpyridine, 6-methyl-5-vinylpyridine, 2-methyl-4-vinylpyridine, 2-methyl-4-vinylpyridine, 2-lauryl-5-vinylpyridine, 2-lauryl-4-vinylpyridine, 2-(t-butyl)-5-vinylpyridine, 2-(t-butyl)- N-oxide compounds, such as 4-vinylpyridine, are mentioned. [0015]

[0016] (R12 expresses the alkyl group, aryl group, or aralkyl radical of carbon numbers 1–24 among a formula.) R8, D, and d are synonymous with the above. t expresses the integer of 0–3. However, when t expresses 2 or 3, two or more R12 may differ, respectively.

As a vinyl monomer which has the imidazole N-oxide radical expressed with a formula (4), N-oxide compounds, such

as 1-vinyl imidazole, a 2-methyl-1-vinyl imidazole, a 4-methyl-1-vinyl imidazole, a 5-methyl-1-vinyl imidazole, a 2-lauryl-1-vinyl imidazole, and a 4-(t-butyl)-1-vinyl imidazole, are mentioned. [0017]

[Formula 9]

$$Z = \begin{bmatrix} R^{13} \\ (C)_g \\ R^{14} \\ R^{16} \\ (C)_h \\ R^{17} \end{bmatrix}$$
... (5)

[0018] (The inside of a formula and Z are [0019].)

[Formula 10]

[0020] Carrying out a table, R13-R20 express independently a hydrogen atom or the alkyl group of carbon numbers 1-24, an aryl group, or an aralkyl radical, respectively. However, at least one of R13-R20 is [0021]. [Formula 11]

[0022] Carrying out a table, (R8, D, and d are synonymous with the above.) g and h express the integer of 1–10 independently, respectively.

As a vinyl monomer which has the amine-oxide radical of the ring type amine origin expressed with a formula (5), amine-oxide ghosts, such as 4-vinyl morpholine, a 2-methyl-4-vinyl morpholine, 4-allyl compound morpholine, 1-vinyl piperidine, a 4-methyl-1-vinyl piperidine, a 2-lauryl-1-vinyl piperazine, and 2-methyl piperazino ethyl methacrylate, are mentioned.

[0023] On the occasion of manufacture of a polymer, the vinyl monomer which has an amine-oxide radical may use two or more sorts together, using one kind. In an amine-oxide ghost, the vinyl monomer which has the amine-oxide radical of the non-ring type amine origin expressed with a formula (2) is desirable. A hydrophilic property can be given to a polymer by including in a polymer the configuration unit originating in the vinyl monomer which has this amine-oxide radical. Therefore, moistness can be given to hair if its hair is shampooed with the cleaning agent constituent containing this polymer.

[0024] As for especially the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an amine-oxide radical, it is desirable to occupy [of a polymer] 3 - 55 % of the weight one to 60% of the weight. If it exceeds 60 % of the weight, the adhesion force to the hair of a polymer will decline. Therefore, since it will pass without a polymer adhering to hair even if it shampoos its hair with the cleaning agent constituent containing this polymer, coefficient of friction under desiccation and after desiccation becomes high.

[0025] As a vinyl polymerization object which has an anionic radical Unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid, a maleic acid, an itaconic acid, a fumaric acid, and a crotonic acid; Polybasicity acids, such as a succinic acid and a phthalic acid, (Meta) Monoester with hydroxyl-group content (meta) acrylate, such as hydroxyethyl (meta) acrylate; A styrene sulfonic acid, The styrene compound or (meta) acrylate which has sulfonic groups, such as sulfoethyl (meta) acrylate; the compound which has anionic radicals, such as a compound which has phosphoric-acid radicals, such as 2-phosphono ethyl (meta) acrylate, is mentioned. On the occasion of manufacture of a polymer, either of the gestalt of an acid, partial neutralization, or full neutralization can be used for the vinyl monomer which has these anionic radicals. Moreover, after presenting manufacture of a polymer with the gestalt of an acid, it can part-neutralize or perfect neutralize. Amine compounds, such as alkali-metal hydroxides, such as a potassium hydroxide and a sodium hydroxide, and aqueous ammonia, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, a trimethylamine, can be used for neutralization.

[0026] On the occasion of manufacture of a polymer, the vinyl monomer which has an anionic radical may use two or more sorts together, using one kind. As for especially the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an anionic radical, it is desirable to occupy [of a polymer] 3 – 25 % of the weight one to 30% of the weight. If it exceeds 30 % of the weight, the adhesion force to hair will decline and coefficient of friction after desiccation will become high.

[0027] A polymer may be made to contain the configuration unit of the vinyl monomer origin which has a with a carbon numbers of 12 or more long-chain alkyl group in addition to the above so that it may become 40 or less % of the weight of a polymer. As such a monomer, the ester of the alcohol of carbon numbers 12-22 and an acrylic acid (meta), the amide of the alkylamine of carbon numbers 12-22 and an acrylic acid (meta), etc. are mentioned. Especially, cetyl (meta) acrylate, stearyl (meta) acrylate, behenyl (meta) acrylate, etc. are desirable. While giving hydrophobicity to a polymer by making the configuration unit of the vinyl monomer origin which has this long-chain

alkyl group contain, smoothness can be given to hair at the time of desiccation after a shampoo. If the content of this configuration unit exceeds 40 % of the weight, the hydrophilic property of a polymer will fall.

[0028] A polymer may be made to contain the configuration unit originating in the vinyl monomer of further others so that it may become 30 or less % of the weight of a polymer. Ester of the alcohol etc. and the acrylic acid (meta) which have a ether group in lower alcohol or intramolecular as such a vinyl monomer, the monoester of polyhydric alcohol and an acrylic acid (meta) etc. is mentioned, and methyl (meta) acrylate is illustrated as the typical thing. [0029] When the polymer 0.5 weight section, the sodium-dodecyl-sulfate 20 weight section, and the water 79.5 weight section are mixed, as for a polymer, what forms a transparent solution at a room temperature is desirable. Moreover, when it adds until it becomes a water solution with the amount of charges [sodium dodecyl sulfate] the 0.5% of the weight at a room temperature, that in which a solution becomes cloudy or a polymer deposits is desirable. In the shampoo with which a surfactant exists by high concentration, since such a polymer can form a stable solution, it can insolubilize it like [when rinsing during the shampoo] on the other hand when surfactant concentration is thin, and it can adhere to hair efficiently, it is desirable.

[0030] A polymer can mix the monomer which gives each configuration unit, and can manufacture it by carrying out a polymerization by well-known approaches, such as solution polymerization, bulk polymerization, and a suspension polymerization. Among these, solution polymerization is desirable. In addition, instead of the vinyl monomer which has the vinyl monomer which has a cationic radical, and an amine-oxide radical, use the precursor, perform a polymerization reaction, and an alkylating agent is made to react to the obtained polymer, oxidizers, such as a hydrogen peroxide, can be made to be able to react and an amine-oxide radical can also be made to make a cationic radical form or to form. What is necessary is for these reactions to add each reaction agent to the polymer solution obtained at the polymerization reaction, and just to perform them at 20-100 degrees C for 1 to 20 hours.

[0031] As a polymerization solvent, hydrophilic solvents, such as an acetone, a methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, a methanol, ethanol, n-propanol, isopropyl alcohol, n-butanol, s-butanol, isobutyl alcohol, and water, are desirable. A solvent may be used independently or may use some together. Usually, the mixed solvent of water, or alcohol and water is used.

[0032] As a polymerization initiator, peroxides, such as azo compounds, such as – azobis (2–methyl butyronitrile), and – azobis (2,4–dimethylvaleronitrile), and 2 and 2'–azobisisobutyronitril, 2, and 2 '2, 2'–azobis (4–methoxy–2,4–dimethylvaleronitrile), dimethyl–2,2'–azobisisobutyrate, 2, and 2 '1, 1'–azobis (1–cyclohexane carbonitrile), benzoyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, G t–butyl peroxide, and lauroyl peroxide, etc. can be used. A polymerization initiator is usually used in 0.01 – 5% of the weight of the range to the total quantity of a monomer.

[0033] What is necessary is just to usually perform preferably 30–120 degrees C of polymerization reactions at 40–100 degrees C among inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen and an argon, for 1 to 30 hours. A polymerization reaction is performed so that the weight average molecular weight of the polymer which chooses suitably polymerization conditions, such as the class of polymerization initiator and an amount, polymerization temperature, a class of solvent, monomer concentration of polymerization reaction time, the supply approach of the monomer to a polymerization system, and the amount of the chain transfer agent used, and generates them may be set to 2,000–1,000,000. Less than 2,000 polymer has [weight average molecular weight] poor ****, and moisture maintenance capacity is inferior. Conversely, viscosity becomes high and, as for that to which molecular weight exceeds 1,000,000, the handling on manufacture becomes difficult. It is desirable 10,000–400,000, and that average molecular weight chooses polymerization conditions so that especially the polymer of 50,000–200,000 may generate. [0034] In order to separate a polymer from reaction mixture, it carries out by the deposit by addition of a poor solvent, and well–known approaches, such as solvent distilling off. If the separated polymer is required, reprecipitation, solvent cleaning, membrane separation, etc. can also refine it further. As for the content of the polymer occupied to the hair wash constituent concerning this invention, usual is 0.3% – 2% more preferably 0.1% to 5% 0.01 to 20% of the weight.

[0035] the content of a polymer — being inadequate for less than 0.01% of the weight of a case as the finger at the time of a rinse — becoming — the desiccation back — admiration also runs short gently. On the other hand, if it exceeds 20 % of the weight, the dry feel after desiccation will fall. The hair wash constituent concerning this invention is obtained by blending water and a surfactant with an above—mentioned polymer. As a surfactant, an anionic surfactant, an amphoteric surface active agent, or a nonionic surfactant is mentioned.

[0036] The alkylbenzene sulfonates which have the alkyl group of carbon numbers 10–16 as an anionic surface active agent, it has the alkyl or the alkenyl radical of carbon numbers 10–20. To 1 intramolecular An average of 0.5–8-mol ethylene oxide, Pro PIRENN oxide, BUCHIRENN oxide, ethylene oxide, and propione oxide by the ratio of 0.1 /

9.9 – 9.9/0.1 Or the alkyl or the alkenyl ethereal sulfate salt which ethylene oxide and butylene oxide added by the ratio of 0.1 / 9.9 – 9.9/0.1, The alkyl or the alkenyl sulfate which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20, The olefin sulfonate of carbon numbers 10–20, the alkane sulfonate of carbon numbers 10–20, It has the alkyl group or alkenyl radical of the saturation of carbon numbers 10–24 or an unsaturated fatty acid salt, and carbon numbers 10–20. An average of 0.5–8-mol ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, ethylene oxide, and propylene oxide in 1 molecule by the ratio of 0.1 / 9.9 – 9.9/0.1 Or alkyl or alkenyl ether carboxylate which ethylene oxide and butylene oxide added by the ratio of 0.1 / 9.9 – 9.9/0.1, alpha-sulfone fatty-acid salt or ester which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20, The N-acylamino acid mold surfactant which has the acyl group and isolation carboxylic-acid residue of carbon numbers 8–24, The phosphoric-acid monochrome which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 8–24, or a diester mold surfactant, Sulfo succinate, such as

higher alcohol of carbon numbers 8–22, or its ethoxy rate, or the sulfo succinate of the higher—fatty—acid amide origin, Sulfonates, such as higher—fatty—acid monoethanolamide of carbon numbers 8–20, diethanolamide, or those ethoxy rates, What is necessary is just to use what is regularly used by cleaning agent constituents, such as a sulfonate of the monoglyceride of carbon numbers 8–20, and a salt of the condensate of the higher fatty acid of carbon numbers 8–20, and isethionic acid. As a counter ion of these anionic surfactants, sodium, a potassium, magnesium, ammonium, triethanolamine, diethanolamine, monoethanolamine, etc. are mentioned. In addition, an anionic surfactant may use some together.

[0037] As such an anionic surfactant, for example The oleyl sodium succinate, Lauryl sulfo succinic-acid ammonium, a lauryl ammonium sulfate, Sodium dodecylbenzenesulfonate, the dodecylbenzenesulfonic acid triethanolamine, Cocoyl isethionic acid sodium, lauroyl isethionic acid sodium, N-lauryl sarcosine acid sodium, lauryl style acid sodium, lauryl sulfuric-acid triethanolamine, Lauryl ammonium-sulfate 1EO, 2EO, 3EO(s), etc. are mentioned to mono-laurylphosphate triethanolamine, lauryl ethereal sulfate sodium 1EO, 2EO and 3EO(s), and a lauryl ammonium-sulfate list. An anionic surface active agent generates the cationic radical and complex in a polymer, and forms the condition of being easy to adhere to hair.

[0038] The carbobetaine system which has the alpha position addition mold which has the alkyl group, alkenyl radical, or acyl group of carbon numbers 8–24, the 2nd class amide, the imidazoline system amphoteric surface active agent of the 3rd class amide mold or the alkyl group of carbon numbers 8–24, an alkenyl radical, or an acyl group as a both-sexes activator, a sulfobetaine system, a hydroxy sulfobetaine system, or an amide sulfobetaine system amphoteric surface active agent is mentioned. For example, a lauryl amine oxide, a cocoyl dimethyl sulfopropyl betaine, a lauryl betaine, a cocoyl amide propyl betaine, a cocoyl phospho propyl betaine, etc. are mentioned. In addition, an amphoteric surface active agent may use some together.

[0039] As a nonionic surfactant, it has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20. The polyoxyethylene alkyl or the alkenyl ether which added 1–20-mol ethylene oxide, The polyoxypropylene alkyl or the alkenyl ether which has the alkyl group of carbon numbers 6–12, and added 1–20-mol propylene oxide, The polyoxypropylene alkyl or the alkenyl ether which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20, and added 1–20-mol propylene oxide, The polyoxy butylene alkyl or the alkenyl ether which has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20, and added 1–20-mol butylene oxide, It has the alkyl group or alkenyl radical of carbon numbers 10–20. The nonionic surface active agent which added 1–30-mol ethylene oxide, propylene oxide or ethylene oxide, and butylene oxide by total (the ratio with ethylene oxide, propylene oxide, or butylene oxide is 0.1 / 9.9 – 9.9/0.1), The sucrose fatty acid ester which consists of a higher-fatty-acid alkanol amide or its alkylene oxide addition product, and the fatty acid and cane sugar of carbon numbers 10–20, the fatty-acid glycerol monoester which consists of the fatty acid and glycerol of carbon numbers 10–20, alkyl glucoside, etc. are mentioned. For example, cocoyl monochrome, diethanolamide, or a cocoyl mono-isopropanol amide is mentioned. In addition, a nonionic surfactant may use some together.

[0040] A surfactant is prepared so that it may usually be contained one to 40% of the weight in a cleaning agent constituent. Especially a desirable thing is 10 - 25 % of the weight five to 30% of the weight. [0041]

[Example] Although an example explains this invention further below at a detail, this invention is not limited to these examples. Manufacture of the amine-oxide ghost of dimethylaminopropyl methacrylamide: In the reactor with a reflux condenser, a dropping funnel, a thermometer, air installation tubing, and stirring equipment, having taught the N and N-dimethylaminopropyl methacrylamide 100 weight section, the distilled water 75 weight section, the ethylenediaminetetraacetic acid 0.1 weight section, and the PARAMETOKISHI phenol 0.05 weight section, and blowing air into liquid, the temperature up was carried out to 80 degrees C, and the this mol hydrogen-peroxide-solution solution was dropped over 2 hours under stirring. After continuing stirring at 80 degrees C after that for 10 hours, it cooled to the room temperature, concentration adjustment was carried out with water, and the amine-oxide ghost of a title was obtained as a water solution 47% of the weight.

[0042] Manufacture of the dication ghost of dimethylaminopropyl methacrylamide: A reflux condenser, In a reactor with a dropping funnel, a thermometer, air installation tubing, and stirring equipment, the N and N—dimethylaminopropyl methacrylamide 100 weight section, Teaching the distilled water 100 weight section and the PARAMETOKISHI phenol 0.05 weight section, and blowing air into liquid A temperature up is carried out to 80 degrees C, and it is a bottom of stirring, and this mol. N-2-hydroxy-3-chloropropyl – N, N, and N-trimethylammonium chloride (the cation master C60 and Yokaichi Gosei K.K.) was dropped over 2 hours. After continuing stirring at 80 degrees C after that for 10 hours, it cooled to the room temperature, concentration adjustment was carried out with water, and the dication ghost of a title was obtained as a water solution 55% of the weight.

[0043] The amine-oxide ghost (47% water solution) 85.1 weight section of dimethylaminopropyl methacrylamide, the dication ghost (55% water solution) 90.9 weight section of the dimethylaminopropyl methacrylamide obtained by the above, the acrylic-acid sodium (30% water solution) 33.3 weight section, and the ammonium persulfate 0.2 weight section were taught in the reactor with the manufacture reflux condenser of a polymer (1), a dropping funnel, a thermometer, nitrogen gas installation tubing, and stirring equipment, and distilled water was added so that solid concentration might become 40 % of the weight. The temperature up was carried out to 80 degrees C in 2 hours after a nitrogen purge, and it cooled to the room temperature after the 10-hour reaction at 80 degrees C. In addition, 6 hours after temperature up initiation, the ammonium persulfate 0.5 weight section was added further, and the reaction was promoted.

[0044] After reaction termination Concentration was adjusted so that water might be added and it might become the 30-% of the weight water solution of a polymer.

Polymer (2) Like the manufacture polymer (1) of - (6), the monomer was mixed so that it might become a presentation given in Table 1, and polymer (2) - (6) was manufactured.

[0045] Obtained polymer (1) All were transparence solutions, when – (5) was mixed so that the polymer 0.5 weight section, the sodium-dodecyl-sulfate 20 weight section, and the water 79.5 weight section may become comparatively at 25 degrees C. On the other hand, the polymer (6) became an opaque solution. Moreover, when it added until all became a water solution with the amount of charges [sodium dodecyl sulfate] the 0.5% of the weight at the room temperature, the polymer deposited.

[0046]

[Table 1]

表1

重	単量体組成(重量%)				
合	DMAPMA-CM	DMC	DMAPMA-O	AA-Na	MMA
体			<u> </u>		
(1)	50		40	10	
(2)		70	25	5	
(3)	30	15	50	5	
(4)		75	5	20	
(5)		40	30		30
(6)		70		30	

[0047] DMAPMA-CM: Dication ghost DMC of dimethylaminopropyl methacrylamide: Dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride salt (methacryloiloxy-ethyl trimethylammonium chloride)

DMAPMA-O: Oxide ghost AA-Na of dimethylaminopropyl methacrylamide: Acrylic-acid sodium MMA: Methyl methacrylate.

[0048] It stirred until it mixed the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of example 1 polymer (1), the 30-% of the weight water-solution 16.7 weight section of a cocoyl amide propyl betaine, the sodium chloride 1 weight section, and the distilled water 22.3 weight section at the room temperature and became homogeneity. Subsequently, it stirred until it added the 25-% of the weight water-solution 40 weight section of lauryl triethylene glycol methacrylate and became homogeneity, and the cleaning agent constituent containing polymer (1) 1 % of the weight and 15.01 % of the weight of surfactants was obtained.

[0049] In example 2 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (2).

In example 3 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water—solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water—solution 20 weight section of a polymer (3).

[0050] In example 4 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (4).

In example of comparison 1 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (5).

[0051] In example of comparison 2 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (6).

In example of comparison 3 example 1, the cleaning agent constituent was obtained like the example 1 except having replaced with the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a polymer (1), and having used the 5-% of the weight water-solution 20 weight section of a cation-ized hydroxy cellulose (HEC).

[0052] The hair—bundle which arranged in 1mm spacing evaluation 16 hair whose cleaning agent constituent is not processed was created, and coefficient of friction was measured with the feeling circuit tester of friction (product made from Katoteck). When rinsing, measurement under desiccation and after desiccation was carried out by a series of actuation. After applying about 1g of things which diluted each sample 10 times and lengthening to a hair—bundle, it attached to about 100g distilled water, and fully rinsed. Then, about 1g distilled water was applied, friction was measured by the friction child with silicone rubber, this was rinsed, and it considered as the value at the time. Moisture was sucked up with the towel after measurement, friction was measured, and it considered as the value while drying this. After saving a hair—bundle under 23 degrees C and conditions of 60% of relative humidity after that for 12 hours, friction was measured again and it considered as the value after drying this.

[0053] A result is shown in Table 2. In addition, the value at the time only of having only processed with distilled water is 3, respectively, and it means that there is friction, so that a numeric value is large.
[0054]

[Table 2]

表2

	福ぎ時	乾燥中	乾燥後
実施例1	1. 2	1.9	2. 6
実施例2	1. 3	1.8	2. 4
実施例3	1. 5	1. 9	2. 5
実施例4	1.4	2. 4	2. 8
比較例1	2. 2	2. 9	3. 0
比較例2	2. 8	3. 1	3. 2
比較例3	1. 2	3. 1	4. 2

[0055] Examples 1-4 show that friction is small also in the state of any under desiccation and after desiccation, and it is good as a finger at the time of a rinse. The example 1 of a comparison which does not have the configuration unit which originates in the vinyl monomer which has an anionic radical on the other hand, the example 2 of a comparison which does not include the configuration unit originating in the vinyl monomer which has an amine-oxide radical, and the example 3 of a comparison all show large coefficient of friction.

[Translation done.]